

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-318233
(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl. G02B 5/30
C08G 64/18
G02F 1/13363

(21)Application number : 2001-051872 (71)Applicant : TEIJIN LTD
(22)Date of filing : 27.02.2001 (72)Inventor : UCHIYAMA AKIHIKO
TSUJIKURA SHOICHI
KUSHIDA TAKASHI

(30)Priority
Priority number : 2000050844 Priority date : 28.02.2000 Priority country : JP

(54) OPTICAL RETARDATION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical retardation film for optical compensation or the like of a liquid crystal display device, having superior uniformity and productivity and small optical retardation.

SOLUTION: The optical retardation film is composed of a sheet of a polymer oriented film and has a phase difference at 550 nm wavelength satisfying $\bar{R}(550) \leq 20$ nm and $\bar{K}(550) \leq 35$ nm (here, $R(550)$ is the phase difference in the plane of the optical retardation film at 550 nm wavelength) and $K(550)$ is a value calculated by equation $K = [nz - (nx + ny)/2] \times d$ at a wavelength of 550 nm (in the equation, nx , ny , nz are three-dimensional refractive indexes in x, y, z axes directions respectively, and d is the thickness of the optical retardation film (nm)).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-318233

(P2001-318233A)

(43)公開日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(51)Int.Cl.⁷

G 02 B 5/30
C 08 G 64/18
G 02 F 1/13363

識別記号

F I

G 02 B 5/30
C 08 G 64/18
G 02 F 1/13363

テマコード(参考)

2 H 0 4 9
2 H 0 9 1
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 13 頁)

(21)出願番号

特願2001-51872(P2001-51872)

(22)出願日

平成13年2月27日 (2001.2.27)

(31)優先権主張番号 特願2000-50844(P2000-50844)

(32)優先日 平成12年2月28日 (2000.2.28)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 内山 昭彦

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(72)発明者 辻倉 正一

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 位相差フィルム

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、液晶表示装置の光学補償等を行うための、均一性が良くかつ生産性に優れた位相差の小さい位相差フィルムを提供することにある。

【解決手段】 1枚の高分子配向フィルムからなる位相差フィルムであって、波長550nmにおける位相差が
|R(550)| ≤ 20nm及び|K(550)| ≤ 3
5nmを満たす位相差フィルム。(ここで、R(550)は波長550nmにおける位相差フィルムの面内位
相差であり、K(550)は波長550nmにおける式
 $K = [n_z - (n_x + n_y) / 2] \times d$ (式中、n_x,
n_y, n_zは位相差フィルムの三次元屈折率でそれぞれ
x軸、y軸、z軸方向の屈折率であり、dは位相差フィ
ルムの厚さ (nm) である。) で計算される値であ
る。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1枚の高分子配向フィルムからなる位相差フィルムであって、波長550nmにおける位相差が下記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする位相差フィルム。

【数1】

$$K = [nz - (nx + ny)]/2 \times d \quad (7)$$

(式(7)中、nx, ny, nzは位相差フィルムの三次元屈折率でそれぞれx軸、y軸、z軸方向の屈折率であり、dは位相差フィルムの厚さ(nm)である。)で計算される値である。)

【請求項2】 高分子配向フィルムは、正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位とから構成されることを特徴とする請求項1記載の位相差フィルム。

【請求項3】 高分子配向フィルムは、ガラス転移点温度が120°C以上である高分子材料からなる請求項1ま

$$|R(550)| \leq 20 \text{ nm} \quad (1)$$

$$|K(550)| \leq 35 \text{ nm} \quad (2)$$

(式(1)中、R(550)は波長550nmにおける位相差フィルムの面内位相差であり、式(2)中、K(550)は波長550nmにおける下記式(7))

【数2】

$$(7)$$

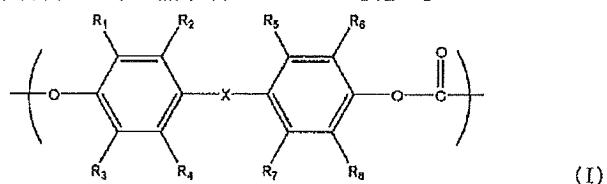
たは2記載の位相差フィルム。

【請求項4】 高分子配向フィルムの吸水率が1重量%以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の位相差フィルム。

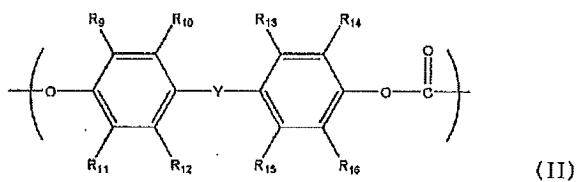
【請求項5】 高分子配向フィルムがフルオレン骨格を有するポリカーボネートを含む請求項1~4のいずれかに記載の位相差フィルム。

【請求項6】 フルオレン骨格を有するポリカーボネートが、下記式(I)

【化1】



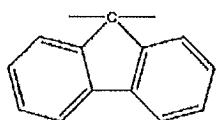
(I)



(II)

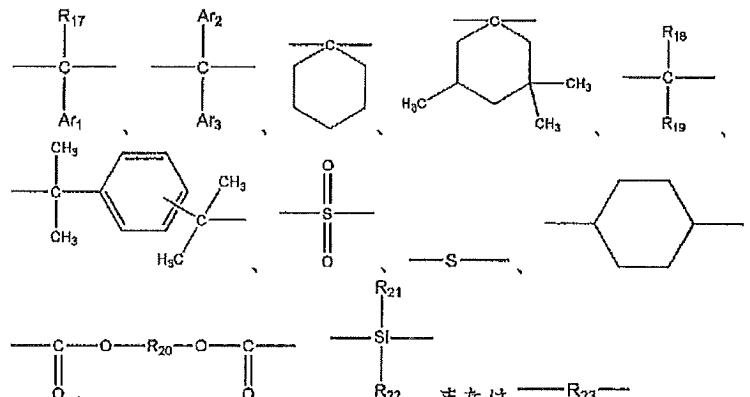
(上記式(I)において、R₁~R₈はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1~6の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、Xは

【化2】



である。)で示される繰り返し単位を20~90モル%と、下記式(II)

【化3】

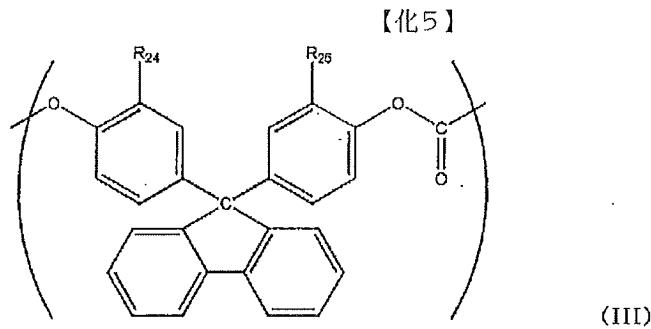


(ここで、R₁₇~R₁₉、R₂₁及びR₂₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1~22の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、R₂₀及びR₂₃はそれぞれ独立に炭素数1~20の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、Ar₁~Ar₃はそれぞれ独立に炭素数6~10のアリール基である。)で示される繰り返し単位が全体の80~10モル%を占めるポリカーボネート共重合体及び/またはブレンド体からなることを特徴とする請求項5に記載の位相差フィルム。

【請求項7】 フルオレン骨格を有するポリカーボネ

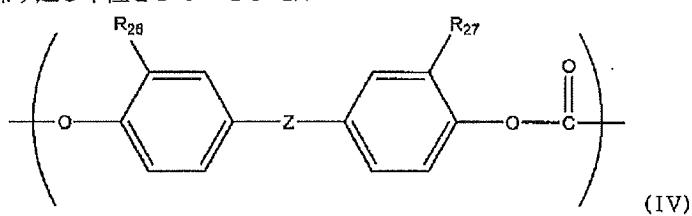
ー

トが、下記式 (III)



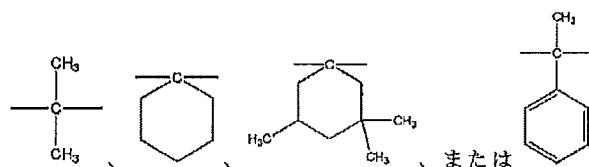
(上記式 (III)において、R₂₄及びR₂₅はそれぞれ独立に水素原子およびメチル基から選ばれる少なくとも一種である。)で示される繰り返し単位を30~85モル

%と、下記式 (IV)
【化6】



(上記式 (IV)において、R₂₆及びR₂₇はそれぞれ独立に水素原子、メチル基から選ばれ、Zは下記式群

【化7】



である。)で示される繰り返し単位が全体の70~15モル%を占めるポリカーボネート共重合体及び/またはブレンド体からなることを特徴とする請求項6に記載の位相差フィルム。

【請求項8】 波長450 nm及び550 nmにおける

$$R(450)/R(550) < 1 \quad (3)$$

$$K(450)/K(550) < 1 \quad (4)$$

(式(3)中、R(450)は波長450 nmにおける高分子配向フィルムの面内位相差であり、式(4)中、K(450)は波長450 nmにおける高分子配向フィルムの上記式(7)で計算される値であり、R(550)及びK(550)の定義は上記に同じである。)

$$0.6 < R(450)/R(550) < 0.97 \quad (5)$$

$$1.01 < R(650)/R(550) < 1.4 \quad (6)$$

(式(5)、(6)中、R(650)は波長650 nmにおける高分子配向フィルムの面内位相差であり、R(450)及びR(550)の定義は上記に同じである。)を満たす請求項8に記載の位相差フィルム。

【請求項10】 波長400~700 nmにおいて位相差が短波長ほど小さい請求項1~9のいずれかに記載の位相差フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は表示装置特に液晶表示装置等に用いられる位相差フィルム、特に微小な位相

位相差が下記式(3)及び/又は(4)を満たすことを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の位相差フィルム。

【数3】

【請求項9】 位相差フィルムの波長450 nm、550 nm及び650 nmにおける位相差が、下記式(5)及び(6)

【数4】

$$0.6 < R(450)/R(550) < 0.97 \quad (5)$$

$$1.01 < R(650)/R(550) < 1.4 \quad (6)$$

差値を有する位相差フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】位相差フィルムは液晶表示装置のSTN(スーパーツイステッドネマチック)方式等に用いられ、色補償、視野角拡大等の問題を解決するために用いられている。一般に、色補償用の位相差フィルムの材料としてはポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アモルファスポリオレフィン等が用いられ、視野角拡大用の位相差フィルム材料としては前記した材料に加えて高分子液晶、ディスコチック液晶等が用いられている。

【0003】薄膜トランジスタ(TFT)を利用した液晶表示装置は先述のSTNに比較して格段に画質が良いとは言え、CRTに比べて、当初は斜めから見た画質が正面から見た画質と異なるといったいわゆる視野角問題があった。この問題に対し、上記位相差フィルムを最適化したもの等が用いられ、液晶表示装置の視野角はかなり改善されるに至った。

【0004】しかし、確かに従来の液晶表示装置に比べて視野角特性が良くなつたとは言えるが、色調の視野角に伴う微妙な変化等の問題や更なるコントラスト最適化の問題等についてはCRTに比べてまだ十分とは言えない。

【0005】通常の液晶表示装置では偏光を用いているので、これらの視野角の問題は液晶表示装置を通過する偏光変化の度合いが、正面に入射した光と斜めに入射した光で異なっていることに起因する。視野角問題がある程度改善されたとされる現存する液晶表示装置においてもこのような問題がある。この問題に対して光学設計により最適化すると、位相差フィルムを用いてわずかな位相差を与えることによって解決することが可能であるといった解が得られるケースがある。例えば、垂直配向液晶モードでの正面コントラストを上げる為に、10~数10nm程度の微小な位相差を持つ位相差フィルムを用いたりする場合がある。

【0006】また、液晶表示装置において、近年、ガラス基板の代わりに高分子基板を用いたものが市場に出回り始めているが、表示品位が向上するにつれて高分子基板の光学異方性も無視出来なくなるとともに、それを積極的に利用しようとする動きもある。

【0007】上記したような液晶表示装置の微妙な偏光状態を制御するには、位相差の非常に小さい位相差フィルムが必要で、その要求は強くあるが、このような位相差フィルムを均一に得ることが困難でかつ生産性が悪く市場にはほとんど出ていないのが実状であった。以下の説明では特に断りが無い限り位相差値は絶対値を指すものとする。例えば、市販の偏光板において広く使用されている溶液製膜法によって作られるトリアセチルセルロースフィルムなどは、R(550)が数nm~10nm程度と小さいが、K(550)>40nmであり、膜厚方向の屈折率と面内方向の屈折率に大きな差が生じてしまい、例えば、R(550)もK(550)もいざれも小さい値を有するものは作られていない。また、無理に

$$K = [n_z - (n_x + n_y)]/2 \times d \quad (7)$$

(式(7)中、n_x, n_y, n_zは位相差フィルムの三次元屈折率でそれぞれx軸、y軸、z軸方向の屈折率であり、dは位相差フィルムの厚さ(nm)である。)で計算される値である。)

【0014】位相差フィルムの位相差が小さいとは、実用的な観点から、上記式(1)、(2)を満たすことをいう。

K(550)値の小さいものを得ようとするとR(550)値が増大したり、また面内の位相差均一性が劣るものになつてしまつといった問題が発生する。同様に光学的に等方であるとして市販されているノルボルネン樹脂等を用いて溶液製膜法で作製してもそのフィルムのR(550)値は小さく制御できても、K(550)値は負に大きくなつてしまつ等の問題があり、いずれの値も小さいものは得られない。また、溶融押し出し法等で作られるポリエーテルスルホンからなるフィルムも、製膜後に緩和させるなどの方法で、R(550)が数nmなものは得られるが、K(550)>40nmとなつてしまつ、いざれも小さいものを均一に生産性良く得ることは困難であった。

【0008】また、小さい位相差の位相差フィルムを得ようとして、二枚の位相差フィルムの遅相軸を直交させる等する方法があるが、貼り合わせの手間や粘着加工等を必要とするため生産性が悪く実用的ではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような実状を鑑みてなされたものであつて、液晶表示装置の光学補償等を行うための、均一性が良くかつ生産性に優れた位相差の小さい位相差フィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する為に、位相差フィルムの高分子構造等について鋭意検討したところ、1枚の高分子配向フィルムによって位相差の小さい位相差フィルムが均一に生産性よく得られることを見い出した。

【0011】すなわち本発明は、1枚の高分子配向フィルムからなる位相差フィルムであつて、波長550nmにおける位相差が下記式(1)及び(2)を同時に満たすことを特徴とする位相差フィルムである。

【0012】

【数5】

$$|R(550)| \leq 20 \text{ nm} \quad (1)$$

$$|K(550)| \leq 35 \text{ nm} \quad (2)$$

(式(1)中、R(550)は波長550nmにおける位相差フィルムの面内位相差であり、式(2)中、K(550)は波長550nmにおける下記式(7)

【0013】

【数6】

$$[n_z - (n_x + n_y)]/2 \times d \quad (7)$$

【0015】一般に室温付近で測定された光学弾性係数と、何らかの高分子成形後、フィルム成形の場合には製膜や延伸工程後に発現する位相差を関連付けて議論することが多いが、実際は必ずしも対応するものではない。むしろ、位相差は複屈折とフィルム膜厚との積であり、また複屈折は固有複屈折と配向関数との積であるので、分子設計の立場からはこの固有複屈折と配向関数について

て考える必要がある。小さい位相差値を均一性よく有している位相差フィルムを得る為には、まず、この固有複屈折を小さくすることが重要である。配向関数は高分子の配向に関する因子であるので、これは成形プロセスに依存すると考えられる。通常フィルムの成形工程として用いられる延伸工程を考えた場合、固有複屈折が大きいものはプロセスにて配向関数を下げる必要があり、何らかの温度むらや延伸張力むら等の外乱要因があった場合には、これが配向関数の不均一性に繋がり、結果として得られる位相差フィルムはむらの大きいものになる。一方、固有複屈折の小さいものであれば、配向関数に多少むらがあっても、位相差が小さくかつ均一なものが得られると予想される。

【0016】上記考察を基に、高分子材料について鋭意検討したところ、正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位とを含む高分子配向フィルムから構成された位相差フィルムは、位相差が小さくかつ均一性よく作製する点で好ましいことが分かった。

【0017】上記条件を満たす態様の例としては、正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とからなるブレンド高分子及び／又は正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位とからなる共重合体から構成される位相差フィルムが挙げられる。

【0018】ここで、正又は負の屈折率異方性を有する高分子とは、正又は負の屈折率異方性を有する高分子配向フィルムを与える高分子をいう。

【0019】上記の組み合わせによって、屈折率異方性を小さくかつむらが少ない位相差フィルムが得られるのは、正の屈折率異方性をもつ高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位が光学的に複屈折を打ち消しあい、先述の固有複屈折が小さくなるためであると思われる。従って、両者の材料、含有比率等に最適な組み合わせが存在する。例えば、正または負の屈折率異方性を与える単位のいずれか一方が多すぎる場合には、位相差が小さくかつ均一なものが得られない場合がある。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の位相差フィルムは、1枚の高分子配向フィルムからなり、かつ波長550nmにおける位相差が上記式(1)及び(2)を満たすことを特徴としている。R(550)及びK(550)がともに小さく、R(550)は-20nm以上20nm以下であり、K(550)は-35nm以上35nm以下であることにより、光学補償を精度よく行うことができる位相差フィルムを提供することができる。なお、上記式(1)、(2)において、RとKは同時に0になることはない。用途にもよるが、R(550)は好ましくは-18nm以上18nm以下であり、より好ましくはR

(550)は-15nm以上15nm以下であり、K(550)は好ましくは-30nm以上30nm以下であり、さらに好ましくは-25nm以上25nm以下である。

【0021】本発明の位相差フィルムは、波長400～700nmの範囲において、位相差が正である、つまり正の位相差波長分散を有するか、位相差が負である、つまり負の位相差波長分散を有するか、または位相差が正である波長領域と負の波長領域とを有する、つまり正と負の両方の位相差波長分散を有するいずれかである。そして、この波長範囲において好ましく用いることができる。

【0022】上記特性を高分子配向フィルム1枚で満足するための材料に対する原理についてはすでに述べたので、以下具体的な材料について説明する。

【0023】高分子配向フィルムはガラス転移点温度が120°C以上である高分子材料からなることが好ましい。これ未満では、位相差フィルムの使用条件にもよるが配向緩和等の問題が発生する場合がある。また、吸水率は1重量%以下であることが好ましい。高分子配向フィルムの吸水率が1重量%以下でないと位相差フィルムとして実用する上で問題がある場合があり、フィルム材料はフィルムの吸水率が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下の条件を満たすように選択することが良い。

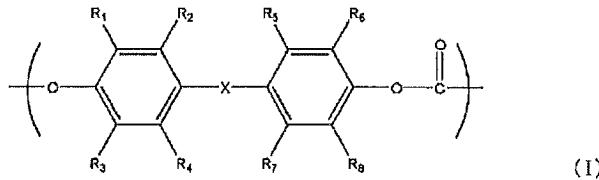
【0024】上記高分子配向フィルムを構成する高分子材料は、これをフィルムとしたものを延伸等により得ることができる高分子配向フィルムが、上記式(1)及び(2)を満足するような特性を、該高分子配向フィルム1枚で満足するするものであれば特に限定されないが、耐熱性に優れ、光学性能が良好で、溶液製膜ができる材料、例えばポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリスルフィン系共重合体、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの熱可塑性ポリマーが好適である。

【0025】この熱可塑性ポリマーを用いた場合、上述したように、正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とからなるブレンド高分子、正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位とからなる共重合体がより好適である。それらは2種類以上組合せてもよく、また1種類以上のブレンド高分子と1種類以上の共重合体とを組合せて用いてもよい。

【0026】ブレンド高分子であれば、光学的に透明である必要があることから相溶ブレンドまたは、各々の高分子の屈折率が略等しいことが好ましい。ブレンド高分子の具体的な組み合わせとしては、例えば負の光学異方性を有する高分子としてポリ(メチルメタクリレート)と、正の光学異方性を有する高分子としてポリ(ビニリデンフロライド)、ポリ(エチレンオキサイド)及びポリ(ビニリデンフロライド-コ-トリフルオロエチレ

ン) からなる群から選ばれる少なくとも一種のポリマーとの組み合わせ、正の光学異方性を有する高分子としてポリ(フェニレンオキサイド)と、負の光学異方性を有する高分子としてポリスチレン、ポリ(スチレン-コ-ラウロイルマレイミド)、ポリ(スチレン-コ-シクロヘキシルマレイミド) 及びポリ(スチレン-コ-フェニルマレイミド) からなる群から選ばれる少なくとも一種のポリマーとの組み合わせ、負の光学異方性を有するポリ(スチレン-コ-マレイン酸無水物)と正の光学異方性を有するポリカーボネートとの組み合わせ、正の光学異方性を有するポリ(アクリロニトリル-コ-ブタジエン)と負の光学異方性を有するポリ(アクリロニトリル-コ-スチレン)との組み合わせ、正の光学異方性を有するポリカーボネートと負の光学異方性を有するポリカーボネートとの組み合わせを好適に挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に透明性の観点から、ポリスチレンと、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキサイド)等のポリ(フェニレンオキサイド)とを組み合わたブレンドポリマー、正の光学異方性を有するポリカーボネートと負の光学異方性を有するポリカーボネートとを組み合わせたブレンド体が好ましい。前者の場合、該ポリスチレンの比率が全体の67重量%以上75重量%以下を占めることが好ましい。後者の場合、正の光学異方性を有するビスフェノールAをジオール成分とするポリカーボネートと、ビスフェノールフルオレンをジオール成分とする、フルオレン骨格を主として有するポリカーボネートとを配合してなるものが好ましい。該ビスフェノールフルオレン成分のブレンド体全体における含有率は、20~90モル%が好適であり、より好ましくは30~90モル%であり、さらに好ましくは30~88モル%である。

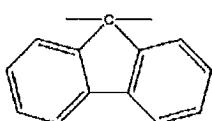
【0027】また、共重合体としては例えばポリ(ブタ



【0031】(上記式(I)において、R₁~R₈はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1~6の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、Xは

【0032】

【化9】



【0033】である。)で示される繰り返し単位を20~90モル%と、下記式(II)

【0034】

ジエン-コ-ポリスチレン)、ポリ(エチレン-コ-ポリスチレン)、ポリ(アクリロニトリル-コ-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-コ-ブタジエン-コ-スチレン)、ポリカーボネート共重合体、ポリエステル共重合体、ポリエステルカーボネート共重合体、ポリアリレート共重合体等を用いることが出来る。特に、フルオレン骨格を有するセグメントは負の光学異方性となり得るため、フルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体、ポリエステル共重合体、ポリエステルカーボネート共重合体、ポリアリレート共重合体等はより好ましく用いられる。

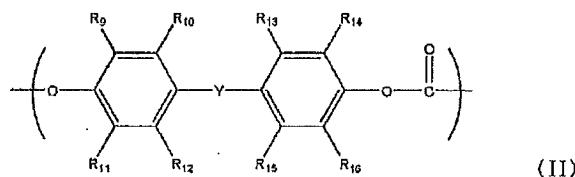
【0028】上記高分子材料は、2種類以上の共重合体のブレンド体でもよく、1種以上の共重合体と上記ブレンド体または他のポリマーとからなるブレンド体であってもよく、2種類以上のブレンド体または共重合体または他のポリマーのブレンド体でもよい。これらの場合、該ビスフェノールフルオレン成分の全体における含有率は、20~90モル%とすることが好適である。より好ましくは30~90モル%であり、さらに好ましくは30~88モル%である。

【0029】ビスフェノール類とホスゲンあるいは炭酸ジフェニルなどの炭酸エステル形成性化合物と反応させて製造されるポリカーボネート共重合体は透明性、耐熱性、生産性に優れており特に好ましく用いることが出来る。ポリカーボネート共重合体としては、フルオレン骨格を有する構造を含む共重合体であることが好ましい。フルオレン骨格を有する成分は式(I)で表わされる繰り返し単位であり、繰り返し単位全体の1~99モル%含まれていることが好ましい。具体的には、下記式(I)

【0030】

【化8】

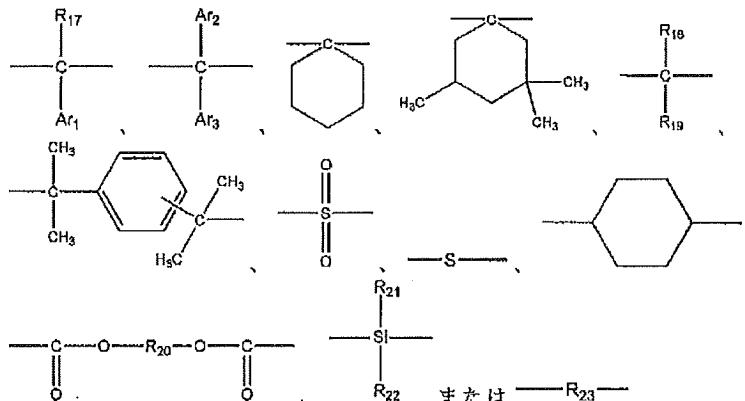
【化10】



【0035】(上記式(II)において、R₉~R₁₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1~22の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、Yは下記式群

【0036】

【化11】



【0037】(ここで、R₁₇～R₁₉、R₂₁及びR₂₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～2の炭化水素基から、R₂₀及びR₂₃はそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基から選ばれ、Ar₁～Ar₃はそれぞれ独立に炭素数6～10のアリール基から選ばれる少なくとも一種の基である。)で示される繰り返し単位が全体の80～10モル%を占めるポリカーボネート共重合体が挙げられる。

【0038】上記式(I)において、R₁～R₈はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～6の炭化水素基から選ばれる。かかる炭素数1～6の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。この中で、水素原子、メチル基が好ましい。

【0039】上記式(II)において、R₉～R₁₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～22の炭化水素基から選ばれる。かかる炭素数1～22の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～9のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等のアリール基が挙げられる。この中で、水素原子、メチル基が好ましい。

【0040】上記式(II)のYにおいて、R₁₇～R₁₉、R₂₁及びR₂₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1～22の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基である。かかる炭化水素基については、上記したものと同じものを挙げることができる。R₂₀及びR₂₃はそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基から選ばれ、かかる炭化水素基については、上記したものと同じものを挙げができる。Ar₁～Ar₃はフェニル

基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基である。

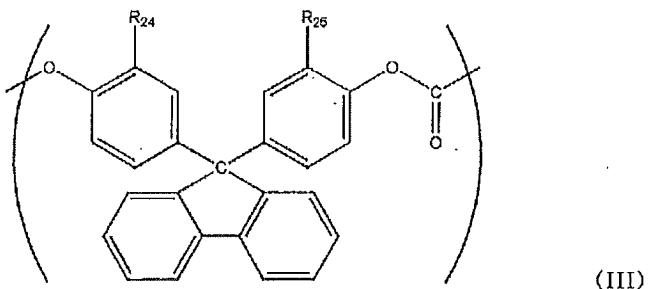
【0041】本発明における高分子配向フィルムは、フルオレン骨格を有するポリカーボネートを用いたものが好ましい。このフルオレン骨格を有するポリカーボネートとしては、例えば上記式(I)で表わされる繰り返し単位と上記式(II)で表わされる繰り返し単位とからなるポリカーボネート共重合体、上記式(I)で表わされる繰り返し単位からなるポリカーボネートと上記式(I)で表わされる繰り返し単位からなるポリカーボネートとのブレンド体がよく、上記式(I)の含有率、すなわち共重合体の場合共重合組成、ブレンド体の場合ブレンド組成比は、ポリカーボネート全体の20～90モル%が好適である。かかる範囲を外れた場合には、小さい位相差値を有する位相差フィルムを均一に得ることが困難となる。上記式(I)の含有率は、ポリカーボネート全体の30～90モル%が好ましく、30～88モル%がより好ましく、40～80モル%がさらにより好ましい。

【0042】上記共重合体は、上記式(I)および(I)で表わされる繰り返し単位をそれぞれ2種類以上組み合わせたものでもよく、ブレンド体の場合も、上記繰り返し単位はそれぞれ2種類以上組み合わせてもよい。

【0043】ここで上記モル比は共重合体、ブレンド体に関わらず、高分子配向フィルムを構成するポリカーボネートバルク全体で、例えば核磁気共鳴(NMR)装置により求めることができる。

【0044】上記フルオレン骨格を有するポリカーボネートとしては、下記式(III)

【0045】
【化12】



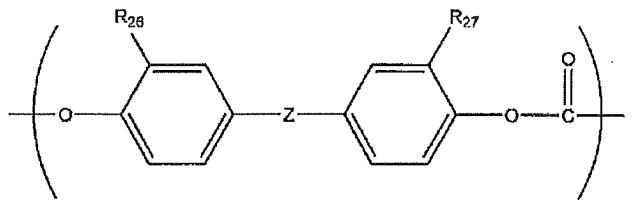
(III)

【0046】(上記式(III)において、R₂₄及びR₂₅はそれぞれ独立に水素原子およびメチル基から選ばれる少なくとも一種である。)で示される繰り返し単位を3

0~85モル%と、下記式(IV)

【0047】

【化13】

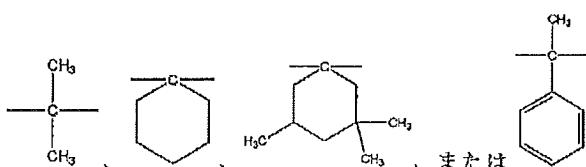


(IV)

【0048】(上記式(IV)において、R₂₆及びR₂₇はそれぞれ独立に水素原子、メチル基から選ばれ、Zは下記式群

【0049】

【化14】



【0050】である。)が全体の70~15モル%を占めるポリカーボネート共重合体及び/またはブレンド体を用いることが特に好ましい。

【0051】上記した共重合体及び/またはブレンド体は公知の方法によって製造し得る。ポリカーボネートはジヒドロキシ化合物とホスゲンとの重縮合による方法、溶融重縮合法等が好適に用いられる。ブレンド体の場合は、相溶性ブレンドが好ましいが、完全に相溶しなくても成分間の屈折率を合わせれば成分間の光散乱を抑え、透明性を向上させることが可能である。

【0052】上記ポリカーボネートの極限粘度は0.3~2.0 dl/gであることが好ましい。0.3未満では脆くなり機械的強度が保てないといった問題があり、3.0を超えると溶液粘度が上がりすぎるために溶液膜においてダイラインの発生等の問題や、重合終了時の精製が困難になるといった問題がある。

【0053】位相差フィルムを構成する高分子配向フィルムは透明であることが好ましく、ヘーズ値は3%以下、全光線透過率は85%以上であることが好ましい。

【0054】本発明の位相差フィルムはさらに、フェニルサリチル酸、2-ヒドロキシベンゾフェノン、トリフェニルfosfate等の紫外線吸収剤や、色味を変えるためのブルーイング剤、酸化防止剤等が含有してもよい。

【0055】本発明の位相差フィルムは上記ポリカーボ

ネートなどの未延伸フィルムを延伸等を行い高分子鎖を配向させた高分子配向フィルムからなるものである。かかるフィルムの製造方法としては、公知の溶融押し出し法、溶液キャスト法等が用いられるが、膜厚むら、外観等の観点から溶液キャスト法がより好ましく用いられる。溶液キャスト法における溶剤としては、メチレンクロライド、ジオキソラン等が好適に用いられる。

【0056】また、延伸方法も公知の延伸方法を使用し得るが、好ましくは縦一軸延伸である。フィルム中には延伸性を向上させる目的で、公知の可塑剤であるジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル、トリブチルfosfate等のりん酸エステル、脂肪族二塩基エステル、グリセリン誘導体、グリコール誘導体等が含有してもよい。また、光劣化防止のため紫外線吸収剤や、熱劣化防止用の熱安定剤等を添加しても良い。これらは公知のものを用いることが出来る。延伸時には、先述のフィルム製膜時に用いた有機溶剤をフィルム中に残留させ延伸しても良い。この有機溶剤の量としてはポリマー固形分対比1~20wt%であることが好ましい。

【0057】また、上記可塑剤や液晶等の添加剤は、本発明の位相差フィルムの位相差波長分散を変化させ得るが、添加量は、ポリマー固形分対比10wt%以下が好ましく、3wt%以下がより好ましい。特に添加剤として液晶は位相差波長分散を大きく変え得るが、本発明において

は液晶はなくても良い。

【0058】位相差フィルムの膜厚としては限定するわけではないが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $400\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、本発明では位相差フィルムと表現しているが、共通して「フィルム」といい、あるいは「シート」といわれるいずれのものも含む意味である。

【0059】位相差フィルムには一般に斜めからの入射光に対しては、正面入射光と比較して異なる位相差値を与えることが知られている。ここで位相差フィルムの三次元屈折率とは、 n_x , n_y , n_z で表され、それぞれの定義は、

n_x ：位相差フィルム面内における主延伸方向の屈折率
 n_y ：位相差フィルム面内における主延伸方向に直交する方位の屈折率

n_z ：位相差フィルム表面の法線方向の屈折率
 とする。ここで、主延伸方向とは一軸延伸の場合には延伸方向、二軸延伸の場合にはより配向度が上がるよう延伸した方向を意味しており、化学構造的には高分子主鎖の配向方向を指す。 $n_x > n_z$ のときを光学異方性が正、 $n_x < n_z$ のときを光学異方性が負であるとここでは呼ぶ。この三次元屈折率は、位相差板に偏光を入射して得られる出射光の偏光状態を解析する手法である偏光解析法により測定されるが、本発明では位相差板の光学異方性を屈折率橙円体と見なして公知の屈折率橙円体の式により求める方法によりこの三次元屈折率を求めている。この三次元屈折率は使用する光源の波長依存性があるので、使用する光源波長で定義することが好ましい。この三次元屈折率を用いて光学異方性を表記する方法として下記式(8)

【0060】

【数7】

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (8)$$

があるが、これを用いて三次元屈折率を定義するならば、 N_z が $0.3 \sim 1.5$ の範囲にあるとき、非常に位相差値の入射角依存性が小さくなる。特に $N_z=0.5$ のとき

$$R(450) / R(550) < 1 \quad (3)$$

$$K(450) / K(550) < 1 \quad (4)$$

特に、位相差フィルムの位相差波長分散として好ましくは、測定波長 450 nm , 550 nm , 650 nm の位相差値 $R(450)$ 、 $R(550)$ 、 $R(650)$ で表

$$0.6 < R(450) / R(550) < 0.97 \quad (5)$$

$$1.01 < R(650) / R(550) < 1.4 \quad (6)$$

を満足することである。

【0066】位相差フィルムの位相差を短波長ほど小さくするためには、高分子配向フィルムを構成する高分子の化学構造が重要であり、位相差波長分散はかなりの部分がその化学構造で決まるが、製膜条件、添加剤、延伸条件、ブレンド状態、分子量等によっても変動することに留意されるべきである。

【0067】本発明の位相差フィルムはそれ単独でまた

は位相差値の入射角依存性が実質的に無くなり、どの角度から光が入っても同じ位相差値を与える。

【0061】なお、上記定義によれば、正の光学異方性を有する位相差フィルムの遅相軸は n_x 、進相軸は n_y となる。

【0062】一般に液晶表示装置に用いられる液晶材料の複屈折波長分散は、長波長側で小さく、短波長側で大きいものである。一般の高分子材料も同様であるが、例えば前記したフルオレン骨格を有するポリカーボネートからなる位相差フィルムの場合には、共重合組成等にもよるが、位相差が可視光の範囲において短波長ほど小さいものを作製することが可能である。このような特性を有する位相差フィルムは従来の位相差フィルムでは実現できない光学補償性を発揮することがある。例えば、ディスコチック液晶からなる光学補償フィルムを二枚用いてなる液晶表示装置は、斜めから見たときに白が着色して茶色に変色するといった現象の生じる場合があるが、これは観測者側の偏光板出射直前の斜め出射光の位相差分散が短波長側ほど大きい為に生じる現象であり、こういった現象をこのような特性を有する位相差フィルムで光学補償することによって解消もしくは低減することが可能である。また、このような効果は位相差が可視光の範囲において短波長ほど小さくなくとも、本発明のような低位相差のフィルムによって光学補償せしめることは可能である。位相差フィルムに要求される位相差の波長分散は、液晶表示装置における光学設計により決定されるが、本発明の位相差の小さい位相差フィルムはこの光学設計の自由度を格段に向上させ、その結果、液晶表示装置の画質を改善することが出来るのである。

【0063】位相差が短波長ほど小さい位相差フィルムの特性としては、波長 450 nm 及び 550 nm における位相差が下記式(3)及び(4)を満たすことが好ましい。

【0064】

【数8】

$$R(450) / R(550) < 1 \quad (3)$$

$$K(450) / K(550) < 1 \quad (4)$$

すと、下記式(5)及び(6)

【0065】

【数9】

$$0.6 < R(450) / R(550) < 0.97 \quad (5)$$

$$1.01 < R(650) / R(550) < 1.4 \quad (6)$$

は複数で、また別の使い方としては他の光学補償フィルムと組み合わせて、液晶表示装置の中で用いることが出来る。他の光学補償フィルムとしては特に限定はないが、例えば、ディスコチック液晶を配向硬化させたもの、高分子液晶を配向させたもの、ポリカーボネート、ポリサルホン、アモルファスポリオレフィン等の高分子材料を延伸配向させたもの等を挙げることが出来る。本発明の位相差フィルムを偏光板の保護膜として用いても

よい。

【0068】また、本発明の位相差フィルムを高分子材料からなる透明導電基板を用いてなる液晶表示装置の透明導電基板の代わりに用いても良い。この場合にも光学設計することによって、むら無くコントラストの向上や視野角の向上等を期待することが出来る。

【0069】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0070】(評価法) 本明細書中に記載の材料特性値等は以下の評価法によって得られたものである。

$$K = (n_z - (n_x + n_y) / 2) * d \quad (7)$$

【0072】(2) 吸水率の測定

乾燥させたフィルムの状態で膜厚を $130 \pm 50 \mu\text{m}$ とした以外は、JIS K 7209記載の『プラスチックの吸水率及び沸騰吸水率試験方法』に準拠して測定した。試験片の大きさは50mm正方形で、水温25°C、24時間サンプルを浸水させた後、重量変化を測定した。単位は%である。

【0073】(3) 高分子のガラス転移点温度(T_g)の測定

TA Instruments社製『DSC2920 Modulated DSC』により測定した。フィルム成形後ではなく、樹脂重合後、フレークスまたはチップの状態で測定した。

【0074】(4) フィルム膜厚測定

アンリツ社製の電子マイクロで測定した。

【0075】(5) 高分子共重合比の測定

日本電子社製『JNM-alpha600』のプロトンNMRにより測定した。特にビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの共重合体の場合には、溶媒として重ベンゼンを用い、それぞれのメチル基のプロトン強度比から算出した。

【0076】また、以下の実施例、比較例で用いたポリカーボネートのモノマー構造を以下に記す。

【0077】

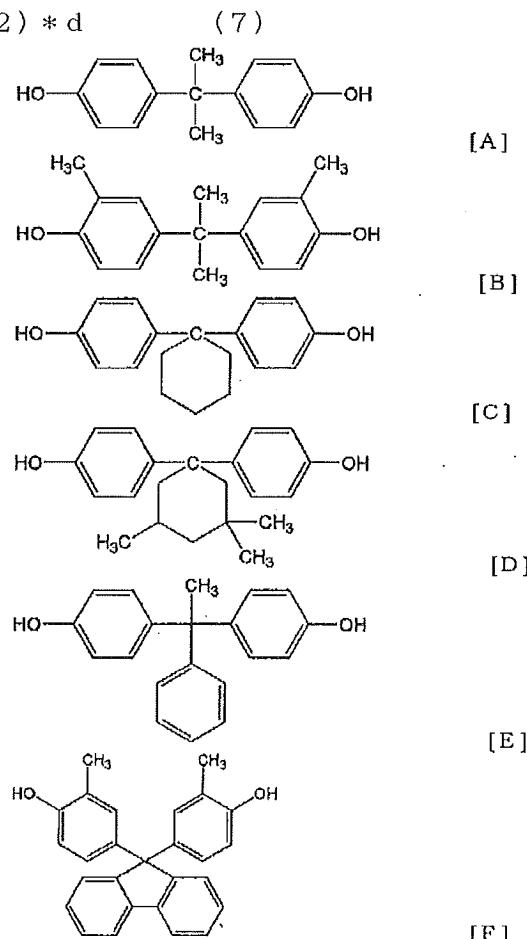
【化15】

(1) 位相差値($R = \Delta n \cdot d(\text{nm})$)、K値の測定

複屈折 Δn と膜厚 d の積である位相差 R 値及び Nz は、分光エリプソメータ『M150』(日本分光(株)製)により測定した。R値は入射光線とフィルム表面が直交する状態で測定した。また、K値(nm)は入射光線とフィルム表面の角度を変えることにより、各角度での位相差値を測定し、公知の屈折率槽円体の式でカーブフィッティングすることにより三次元屈折率である nx, ny, nz を求め、下記式(7)に代入することにより求めた。

【0071】

【数10】



【0078】[実施例1]攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた反応槽に水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込み、これに上記構造を有するモノマー[A]と[F]を表1のモル比で溶解させ、少量のハイドロサルファイトを加えた。次にこれに塩化メチレンを加え、20°Cでホスゲンを約60分かけて吹き込んだ。さらに、p-tert-ブチルフェノールを加えて乳化させた後、トリエチルアミンを加えて30°Cで約3時間攪拌して反応を終了させた。反応終了後有機相分取し、塩化メチレンを蒸発させてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。

【0079】この共重合体をメチレンクロライドに溶解

させ、固形分濃度20重量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液からキャストフィルムを作製し位相差板を得た。

【0080】表1に測定結果をまとめる。このフィルムは、R、K値ともに小さく、また、1m幅のフィルムで幅方向を測定してR(550)のばらつきの範囲は±0.5nmであった。測定波長が短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。

【0081】市販の液晶モニター付きビデオカメラの液晶表示装置に使用されているUV硬化型のディスコニック液晶層を用いた光学補償フィルムと液晶セルガラス基板の間にこの作製した位相差フィルムを粘着層を介して貼り合わせた。液晶モニターとして使用したところ、市販品の状態ではモニター水平方向から斜めに見ると白表示部分が茶色に着色して見えていたが、本構成では着色の程度は非常に少なく視認性に優れていた。また、表示むらも見られなかった。

【0082】【実施例2】表1記載のモノマーを使った以外は実施例1と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例1と同様に製膜した後、温度230°C 1.02倍で一軸延伸し位相差フィルムを得た。表1に測定結果をまとめる。このフィルムは、60cm幅のフィルムで幅方向を測定してR(550)のばらつきの範囲は±0.5nmであった。また測定波長が短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。

【0083】【実施例3】表1記載のモノマーを使った以外は実施例1と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例1と同様に製膜した後、温度200°C 1.02倍で一軸延伸し位相差板を得た。表2に測定結果をまとめる。このフィルムは、60cm幅のフィルムで幅方向を測定してR(550)のばらつきの範囲は±0.8nmであった。測定波長が短波長

ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。

【0084】【実施例4】表1記載のモノマーを使った以外は実施例1と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例1と同様に製膜した後、温度240°C 1.07倍で一軸延伸し位相差板を得た。表1に測定結果をまとめる。このフィルムは、60cm幅のフィルムで幅方向を測定してR(550)のばらつきの範囲は±0.7nmであった。測定波長が短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。

【0085】【実施例5】表1記載のモノマーを使った以外は実施例1と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例1と同様に製膜した後、温度250°C 1.09倍で一軸延伸し位相差板を得た。表1に測定結果をまとめる。このフィルムは、60cm幅のフィルムで幅方向を測定してR(550)のばらつきの範囲は±0.7nmであった。測定波長が短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。

【0086】【実施例6】表1記載のモノマーを使った以外は実施例1と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例1と同様に製膜した後、温度232°C 1.05倍で一軸延伸し位相差板を得た。表1に測定結果をまとめる。このフィルムは、60cm幅のフィルムで幅方向を測定してR(550)のばらつきの範囲は±0.5nmであった。測定波長が短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。

【0087】

【表1】

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6
モノマー 1 構造 (仕込み量モル%)	[A] (32)	[A] (40)	[B] (59)	[C] (35)	[D] (34)	[E] (50)
モノマー 2 構造 (仕込み量モル%)	[F] (68)	[F] (60)	[F] (41)	[F] (65)	[F] (66)	[F] (50)
R(450) (nm)	10.7	13.1	11.1	7.0	11.5	10.9
R(550) (nm)	14.1	14.3	14.0	8.9	13.4	13.9
R(650) (nm)	15.5	14.4	15.0	9.7	15.3	15.1
R(450)/R(550)	0.759	0.916	0.793	0.790	0.858	0.784
R(650)/R(550)	1.099	1.006	1.071	1.090	1.142	1.086
K(450) (nm)	-12.0	-7.1	-5.3	-3.8	-5.5	-5.5
K(550) (nm)	-15.9	-7.2	-6.8	-4.4	-6.7	-6.8
K(650) (nm)	-17.3	-7.2	-7.6	-4.8	-7.8	-7.6
K(450)/K(550)	0.757	0.986	0.779	0.864	0.821	0.809
K(650)/K(550)	1.086	1.000	1.118	1.091	1.164	1.118
延伸後膜厚 (μm)	90	55	92	101	71	102
ガラス転移点温度(℃)	227	220	192	233	248	230
吸水率(重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0088】[比較例1] 市販のビスフェノールAとホスゲンとの重縮合からなる市販のポリカーボネット(『パンライトC1400』帝人化成製)を用いて、実施例1と同様に製膜し位相差板を得た。表2に測定結果をまとめる。K値が負に大きく、また、本フィルムは非常にむらが多く、1m幅のフィルムで幅方向を測定してR(550)のばらつきの範囲は±5nmであった。

【0089】[比較例2] ノルボルネン樹脂(JSR製『ARTON』)を用いて、実施例1と同様に製膜した。表2に測定結果をまとめる。K値が負に大きく、また、本フィルムは非常にむらが多く、60cm幅のフィルムで幅方向を測定してR(550)のばらつきの範囲は±4nmであった。

【0090】

【表2】

	比較例 1	比較例 2
R(450) (nm)	14.8	10.2
R(550) (nm)	13.7	10.1
R(650) (nm)	13.2	9.9
R(450)/R(550)	1.080	1.010
R(650)/R(550)	0.960	0.990
K(450) (nm)	-85.7	-53.7
K(550) (nm)	-80.1	-53.1
K(650) (nm)	-79.0	-52.7

【0091】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により一枚で位相差が小さく、微小な位相差を制御することができ、かつ均一な位相差フィルムを量産性良く提供することができるるので、これを液晶表示装置等に用いることにより画質の向上に寄与することが出来る。

フロントページの続き

(72) 発明者 串田 尚
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

F ターム(参考) 2H049 BA06 BA42 BB50 BC03 BC09
BC22
2H091 FA11X FA11Z FB02 HA10
KA02 LA19 LA20
4J029 AA09 AB01 AC03 AD07 AD09
AE03 AE04 BB13A BB13B
BB16A BD08 BD09A BD09B
BD09C HC01